



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 237 058 A3

4(51) B 01 J 21/18
C 07 C 17/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP B 01 J / 220 788 5	(22)	30.04.80	(45)	02.07.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD
(72)	Linke, Werner, Dipl.-Chem.; Trapp, Sieglinde, Dipl.-Chem.; Thomas, Lutz-Volker, Dipl.-Chem.; Löscher, Horst, Dipl.-Chem.; Koppe, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wolf, Hartmut, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kripylo, Peter, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis Aktivkohle
------	--

(57) Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis Aktivkohle, die vorzugsweise bei der Synthese niederer Alkylchloride aus Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Alkohol in der Gasphase bei Temperaturen von 150 bis 250 °C eingesetzt werden, mit dem Ziel, die Aktivität und Lebensdauer der Katalysatoren zu erhöhen. Die technische Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die als Träger verwendete Aktivkohle ein Transportporenvolumen von 0,45 cm³/g bis 1,0 cm³/g, vorzugsweise von 0,50 cm³/g bis 0,60 cm³ aufweist. Die Mikroporen der eingesetzten Aktivkohle nehmen mehr als 0,25 g n-Hexan/g Aktivkohle auf und die mit n-Hexan beladene Aktivkohle erreicht in n-Heptan das Austauschgleichgewicht n-Hexan/n-Heptan innerhalb einer Austauschzeit von 5 bis 25 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 7,5 bis 15 Minuten. Die erfindungsgemäße Trägeraktivkohle wird in bekannter Weise mit Zinkchlorid und/oder mit Chloriden der Seltenen Erdmetalle, vorzugsweise des Cer und/oder des Lanthans, imprägniert, wobei der Zinkgehalt 5 bis 20%, vorzugsweise 8 bis 12%, und der Gehalt an Seltenen Erdmetallen 0,01 bis 4%, vorzugsweise 0,01 bis 0,7% beträgt. Der erfindungsgemäße Katalysator kann vorzugsweise zur Synthese von niederen Alkylchloriden aus Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Alkohol in der Gasphase eingesetzt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis Aktivkohle, die vorzugsweise bei der Synthese niederer Alkylchloride aus Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Alkohol in der Gasphase bei Temperaturen von 150°C bis 250°C eingesetzt werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Katalysatorträger eine Aktivkohle mit einem Transportporenvolumen von 0,45 cm³/g bis 1,0 cm³/g, vorzugsweise von 0,50 cm³/g bis 0,60 cm³/g dient, deren Mikroporen mehr als 0,25 g n-Hexan/g Aktivkohle aufnehmen, wobei die mit n-Hexan beladene Aktivkohle in n-Heptan das Austauschgleichgewicht n-Hexan/n-Heptan innerhalb von 5 bis 25 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 7,5 bis 15 Minuten erreicht.
2. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis Aktivkohle nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Katalysator Zinkchlorid bzw. Zinkchlorid und Chloride der Seltenen Erdmetalle, vorzugsweise des Cer und/oder des Lanthan enthält, wobei der Zinkgehalt 5 % bis 20 %, vorzugsweise 8 % bis 12 %, und der Gehalt an Seltenen Erdmetallen 0,01 % bis 4 %, vorzugsweise 0,01 % bis 0,7 % beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis Aktivkohle, die vorzugsweise bei der Synthese niederer Alkylchloride aus Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Alkohol in der Gasphase bei Temperaturen von 150°C bis 250°C eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Es ist bekannt, ZnCl₂-Aktivkohlekatalysatoren für die Synthese niederer Alkylchloride aus Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Alkohol in der Gasphase bei 120 bis 200°C einzusetzen.

(DD-PS 83985)

Es ist weiterhin bekannt, daß die Anfangsaktivität und die Lebensdauer dieser Katalysatoren von der als Träger verwendeten Aktivkohle abhängen.

(DD-PS 85068)

In der DD-PS 85068 wird ein Katalysator für die Herstellung niederer Alkylchloride aus Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Alkohol in der Gasphase bei Temperaturen von 120 bis 200°C beschrieben, der als Aktivkomponente 2%–20% Zink und 0,1%–2% Ceritmetall enthält. Als Träger wird eine Aktivkohle eingesetzt, die ein Verhältnis von Basizität zu Azidität von mindestens 3:1 aufweist.

Es gibt allerdings eine Reihe von Aktivkohlen, die ein Verhältnis von Basizität zu Azidität von mindestens 3:1 aufweisen und ungeeignet sind als Katalysatorträger für die Herstellung niederer Alkylchloride aus Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Alkohol in der Gasphase bei 120 bis 200°C.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Aktivität und Lebensdauer von Katalysatoren auf Basis Aktivkohle, die vorzugsweise zur Synthese niederer Alkylchloride aus Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Alkohol in der Gasphase eingesetzt werden, zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

— Die technische Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis Aktivkohle zu entwickeln, die eine erhöhte Lebensdauer und Aktivität besitzen und vorzugsweise zur Synthese niederer Alkylchloride aus Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Alkohol in der Gasphase eingesetzt werden.

— Merkmale der Erfindung

Die technische Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Katalysatorträger eine Aktivkohle mit definierten Transporteigenschaften verwendet wird.

Die Aktivkohle besitzt ein Transportporenvolumen von 0,45 cm³/g bis 1,0 cm³/g, vorzugsweise 0,50 cm³/g bis 0,60 cm³/g. Die Mikroporen der eingesetzten Aktivkohle nehmen mehr als 0,25 g n-Hexan/g Aktivkohle auf und die mit n-Hexan beladene Aktivkohle erreicht in n-Heptan das Austauschgleichgewicht n-Hexan/n-Heptan innerhalb einer Austauschzeit von 5 bis 25 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 7,5 bis 15 Minuten.

Die Messung der Austauschzeit erfolgt so, daß die Mikroporen der entsprechenden Aktivkohle mit n-Hexan gefüllt werden und die derartig behandelte Aktivkohle in eine definierte Menge n-Heptan gegeben wird.

Gemessen werden die von der Aktivkohle aufgenommene n-Hexanmenge und die Austauschzeit, in der sich das Gleichgewicht des n-Hexan/-Heptan-Austausches eingestellt hat.

Die erfindungsgemäßen Trägeraktivkohlen werden, wenn sie vorzugsweise als Katalysatorträger zur Synthese niederer Alkylchloride als Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Alkohol in der Gasphase eingesetzt werden, mit ZnCl_2 und Metallchloriden der Seltenen Erden, vorzugsweise des Cer und/oder Lanthan, als Aktivkomponente in bekannter Weise so imprägniert, daß der Zinkgehalt 5 % bis 20 %, vorzugsweise 8 % bis 12 % und der Gehalt an Metallen der Seltenen Erden 0,01 % bis 4 %, vorzugsweise 0,01 % bis 0,7 % beträgt.

Der erfindungsgemäße Katalysator besitzt eine erhöhte Lebensdauer und eine erhöhte Aktivität. Die Erfindung soll nachstehend durch die folgenden Beispiele näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Die aufgeführten Katalysatoren wurden in bekannter Weise im Integralreaktor bei 180°C getestet. Eingesetzt wurden jeweils 2 kg Katalysator. Als Meßgrößen diente der Umsatz von Chlorwasserstoff und Methanol zu Chlormethan nach 8 Stunden (U_8) und nach 100 Stunden (U_{100}).

Katalysator A: Träger:	Aktivkohle mit folgenden Eigenschaften
	Transportvolumen: 0,55 cm^3/g
	n-Hexan-Aufnahme: 0,28 g/g
	Austauschzeit: 10,2 Minuten
	Aktivkomponente: 12 % Zink
	0,3 % Cer
Katalysator B: Träger:	Aktivkohle mit folgenden Eigenschaften:
	Transportporenvolumen: 0,21 cm^3/g
	n-Hexan-Aufnahme: 0,23 g/g
	Austauschzeit: 28 Minuten
	Aktivkomponente: 12 % Zink
	0,3 % Cer
Katalysator C: Träger:	Aktivkohle mit folgenden Eigenschaften:
	Transportporenvolumen: 0,38 cm^3/g
	n-Hexan-Aufnahme: 0,26 g/g
	Austauschzeit: 31 Minuten
	Aktivkomponente: 12 % Zink
	0,3 % Cer
Katalysator D: Träger:	Aktivkohle mit folgenden Eigenschaften:
(erfindungsgemäß)	
	Transportporenvolumen: 0,56 cm^3/g
	n-Hexan-Aufnahme: 0,34 g/g
	Austauschzeit: 9,5 Minuten
	Aktivkomponente: 10 % Zink
	0,1 % Lanthan
Katalysator E: Träger:	wie Katalysator A
	Aktivkomponente: 11 % Zink

Die Katalysatoren wurden mit 1 Volumen Methanol/Volumen Kontakt und Stunde belastet. Folgende Umsätze wurden ermittelt.

Katalysator	$U_8(\%)$	$U_{100}(\%)$
A	90	75
B	68	35
C	68	37
D	91	75
E	90	70

Die aufgeführten Beispiele verdeutlichen, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren eine höhere Aktivität und Lebensdauer besitzen. Von entscheidendem Einfluß auf Aktivität und Lebensdauer ist die verwendete Aktivkohle, insbesondere ihre Transporteigenschaften.

Die Zugabe von Seltenen Erdmetallen, vorzugsweise von Cer und/oder Lanthan, führt zu einer Verbesserung des Langzeitverhaltens der Katalysatoren.

11

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
 ACCESSION NUMBER: 1986-285035 [44] WPIX Full-text
 DOC. NO. CPI: C1986-123382
 TITLE: Prodn. of catalysts based on active carbon - using active
 carbon with specified properties.
 DERWENT CLASS: E16 J04
 INVENTOR(S): KOPPE, J; KRIPYLO, P; LINKE, W; LOSCHER, H; THOMAS, L V;
 TRAPP, S; WOLF, H
 PATENT ASSIGNEE(S): (BUNA) CHEM WERK BUNA VEB
 COUNTRY COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DD----	237058	A	19860702	(198644)*	3		<--

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DD----	237058	A	1980DD-0220788 19800430

PRIORITY APPLN. INFO: 1980DD-0220788 19800430

INT. PATENT CLASSIF.: B01J-021-18; C07C-017-16

BASIC ABSTRACT:

DD 237058 A UPAB: 19930922

Prodn. of catalysts based on active carbon (AC) is effected using AC with the following properties: (a) transport pore vol. 0.45-1 (esp. 0.5-0.6) cc/g; (b) micropores absorb more than 0.25g of n-hexane per g AC; (c) n-hexane/n-heptane exchange equilibrium is attained in 5-25 (esp. 7.5-15) min. when the n-hexane-loaded AC is immersed in n-heptane. The catalysts contain ZnCl₂ and opt. rare earth metal chlorides and have a Zn content of 5-20 (esp. 8-12) wt.% and a rare earth metal (esp. Ce and/or La) content of 0-4 (esp. 0.01-0.7) wt.%.

USE - The catalysts are esp. useful for alkyl chloride prodn. as described in DD237065. The catalysts have high activity and a long service life.

0/0

FILE SEGMENT: CPI
 FIELD AVAILABILITY: AB
 MANUAL CODES: CPI: E10-H02K; J04-E04; N03-A; N03-F; N04-A

